

Electrolytic capacitor and method for making same

Publication number: CN1225495

Publication date: 1999-08-11

Inventor: KATSUYO SAITO (JP); SACHIHIRO SHINDEN (JP);
HIROO OTA (JP)

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)

Classification:






- international: *H01G9/02; H01G9/025; H01G9/028; H01G9/035;
H01G9/04; H01G9/02; H01G9/022; H01G9/04; (IPC1-7):
H01G9/00*

- European: H01G9/025

Application number: CN19991001708 19990128

Priority number(s): JP19980015269 19980128; JP19980350072 19981209

Also published as:

 EP0938108 (A2)
 US6962612 (B1)
 US6307735 (B1)
 JP11283874 (A)
 EP0938108 (A3)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1225495

Abstract of corresponding document: **EP0938108**

A electrolytic capacitor includes (a) a capacitor element having a positive electrode, a negative electrode, and a solid organic conductive material disposed between the positive electrode and the negative electrode, (b) an electrolyte, (c) a case for accommodating the capacitor element and the electrolyte, and (d) a sealing member disposed to cover the opening of the case. The solid organic conductive material has at least one of organic semiconductor and conductive polymer. In this constitution, an electrolytic capacitor having excellent impedance characteristic, small current leak, excellent reliability, and high dielectric strength is obtained.

Fig. 1 (a)

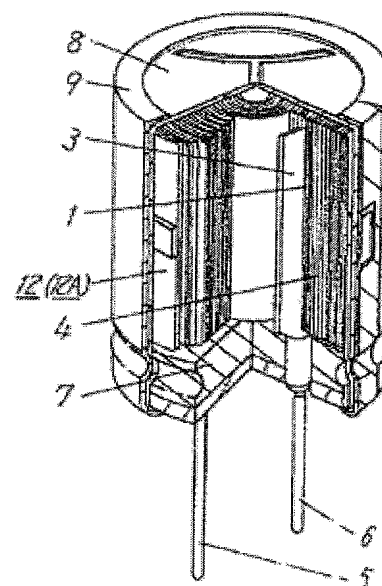
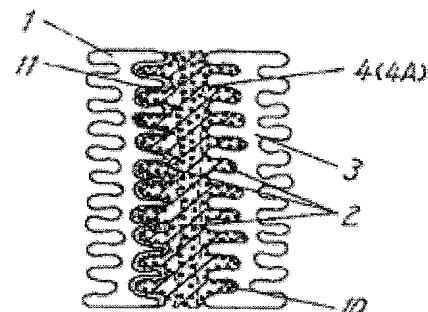


Fig. 1 (b)



[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01G 9/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99101708.0

[43]公开日 1999年8月11日

[11]公开号 CN 1225495A

[22]申请日 99.1.28 [21]申请号 99101708.0

[30]优先权

[32]98.1.28 [33]JP [31]015269/98

[32]98.12.9 [33]JP [31]350072/98

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 齐藤佳津代 新田幸弘 多田弘
岩元茂芳

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 电解电容器及其制造方法

[57]摘要

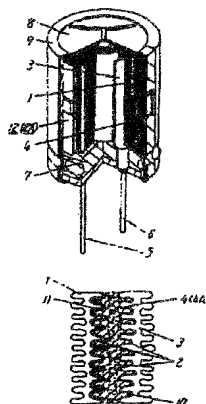
本发明的电解电容器包括

(a)具有阳极、阴极、设置在前述阴、阳极间的固体有机导电材料的电容器元件；

(b)电解液；

(c)装入了前述电容器元件和前述电解液的壳；

(d)覆盖前述壳开口部分的封口材料。前述固体有机导电材料为有机半导体和导电性高分子的至少1种。该构成使本发明的电解电容器具备阻抗良好、漏电较少、可靠性较高、对电压较高等特性。



ISSN 1000-8427 4

1. 一种电解电容器, 其特征在于, 具备以下 4 个部分:

- 5 (a) 具有阳极、阴极、设置在前述阴、阳极间的固体有机导电材料的电容器元件;
- (b) 电解液;
- (c) 装入了前述电容器元件和前述电解液的壳;
- (d) 覆盖前述壳开口部分的封口材料。

10 2. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述阳极具有金属箔和在前述金属箔表面形成的介电质氧化膜, 具有阀门作用。

 3. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述外壳由有底的圆筒状金属形成。

 4. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述固体有机导电材料包括有机半导体。

15 5. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述固体有机导电材料包括导电性高分子。

 6. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述固体有机导电材料包括有机半导体和导电性高分子。

20 7. 如权利要求 4 所述的电解电容器, 其中前述有机半导体包括选自 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物及其衍生物的至少 1 种物质。

 8. 如权利要求 5 所述的电解电容器, 其中前述导电性高分子包括选自吡咯、苯胺、噻吩、亚乙二氧基噻吩、磺化苯胺、磺化吡咯、磺化噻吩、磺化亚乙二氧基噻吩或它们的衍生物的至少 1 种单体的聚合物。

25 9. 如权利要求 5 所述的电解电容器, 其中前述导电性高分子包括选自液相化学聚合组合物、气相聚合组合物、液相电解聚合组合物、可溶性高分子溶液的干燥残渣高分子的至少 1 种高分子。

 10. 如权利要求 5 所述的电解电容器, 其中前述导电性高分子包括选自聚吡咯、聚亚乙二氧基噻吩、聚苯胺的至少 1 种单体通过化学聚合而形成的高分子。

30 11. 如权利要求 5 所述的电解电容器, 其中前述导电性高分子包括选自聚吡咯、聚亚乙二氧基噻吩、聚苯胺的至少 1 种单体通过电解聚合而形成的高分子。

 12. 如权利要求 5 所述的电解电容器, 其中前述导电性高分子包括可溶性磺化聚苯胺溶液的干燥残渣高分子。

13. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述固体有机导电材料包含有机半导体和导电性高分子的至少一种, 以及可溶性磺化聚苯胺溶液的干燥残渣高分子。

14. 如权利要求 1 所述的电解电容器, 其中前述电解液包含有机溶剂和至少 1 种作为电解质的溶于前述有机溶剂的有机盐及无机盐。

15. 如权利要求 14 所述的电解电容器, 其中前述固体有机导电材料能够溶于前述有机溶剂中。

16. 如权利要求 14 所述的电解电容器, 其中前述电解液包含电解质, 在测定温度为 30℃ 时, 前述电解质的碱成分是碱或碱的氢氧化物的 1 重量% 水溶液, 其中氢离子浓度在 $1.0 \times 10^{-13} \text{mol/dm}^3$ 以上。

17. 如权利要求 14 所述的电解电容器, 其中前述电解液包括选自具有烷基取代的脒基的化合物、具有烷基取代的脒基的化合物的季盐、叔胺及铵化合物的至少 1 种。

18. 如权利要求 17 所述的电解电容器, 其中前述电解液为具有烷基取代的脒基的化合物的季盐, 前述具有烷基取代的脒基的化合物的季盐中的烷基取代基是碳原子数为 1 - 11 的烷基或芳烷基中的 1 种, 前述具有烷基取代的脒基的化合物的季盐中具有脒基的化合物为选自咪唑化合物、苯并咪唑化合物和脂环族脒化合物的至少 1 种。

19. 如权利要求 14 所述的电解电容器, 其中前述电解液为选自 1-甲基-1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7、1-甲基-1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬烯-5、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓盐、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐、1,2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-(3'-庚基)咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓盐、1,2,3-三甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶鎓盐、1,3-二甲基咪唑啉鎓盐、1-甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基苯并咪唑啉鎓盐的至少 1 种具有烷基取代的脒基的化合物的季盐。

20. 如权利要求 14 所述的电解电容器, 其中前述电解液具备以下至少 1 种特性:

(1) 沸点在 200℃ 以上;

(2) 测定温度为 30℃ 时的导电率在 1.0mS/cm 以上;

(3) 产生火花时的电压在 80V 以上。

21. 电解电容器的制作方法, 其特征在于, 包括以下 4 个步骤:

(a) 制作阳极;

(b)制作阴极;

(c)在前述阳极表面形成固体有机导电材料;

(d)在具有前述固体有机导电材料的前述阳极和前述阴极之间装入电解液.

22. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 5 步骤中, 前述固体有机导电材料为有机半导体和导电性高分子的至少 1 种.

23. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 步骤中, 前述阳极表面附着了含有可聚合的单体的溶液, 被附着的前述单体聚合, 形成前述固体有机导电材料.

24. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述固体 10 有机导电材料包括选自 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物及其衍生物的至少 1 种的有机半导体.

25. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 步骤中, 前述阳极表面附着了含有选自吡咯、苯胺、噻吩、亚乙二氧基噻吩、磺 15 化苯胺、磺化吡咯、磺化噻吩、磺化亚乙二氧基噻吩及它们的衍生物的至少 1 种单体的溶液, 被附着的前述单体聚合形成了前述固体有机导电材料.

26. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 步骤中, 前述阳极表面附着了含有可聚合的单体的溶液, 前述被附着的前述单体 经液相化学聚合, 形成固体有机导电材料.

27. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 20 步骤中, 在可聚合的单体的气相氛围中, 前述单体与前述阳极表面接触, 气相聚 合, 形成固体有机导电材料.

28. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 步骤中, 前述阳极被浸在含有可聚合的单体的液体中, 前述单体经电解聚合, 在 前述阳极表面形成固体有机导电材料.

25 29. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述(c) 步骤中, 形成了为有机半导体和导电性高分子的至少 1 种的前述固体有机导电材 料, 然后, 将形成了前述固体有机导电材料的前述阳极浸在可溶性高分子溶液 中, 接着干燥, 在前述固体有机导电材料表面形成前述可溶性高分子溶液的干燥 残渣高分子.

30 30. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述固体 有机导电材料处于浸润在前述电解液中的状态.

31. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述固体

有机导电材料包括选自 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物及其衍生物的至少 1 种的有机半导体。

32. 如权利要求 21 所述的电解电容器的制作方法, 其特征还在于, 前述固体有机导电材料包括选自吡咯、苯胺、噻吩、亚乙二氧基噻吩、磺化苯胺、磺化吡咯、磺化噻吩、磺化亚乙二氧基噻吩及它们的衍生物的至少 1 种单体的聚合物。
- 5

电解电容器及其制造方法

5 本发明涉及作为电子元件的电解电容器及其制造方法。

近年，随着电器的数字化和高频化，人们需要容量更大、高频区域的阻抗特性良好的电解电容器。为了达到上述要求，大多数情况下采用提高驱动用电解液（以下称为电解液）的导电率或减小隔离层的电阻，或者将纸、布、非织造布及高分子薄膜等片状绝缘体导电而获得的导电性复合体作为隔离层使用等方法。

10 此外，作为使隔离层导电的方法，还揭示了织入或混合入碳纤维或粒子，或者与石墨粉末复合化等方法；或是使用吡咯、噻吩或苯胺的单体，通过化学氧化聚合在表面形成导电性高分子的方法（日本专利公开公报昭 64-90517 号）。

但是，上述以往构造对电解液导电率的提高有一定限制，其导电率目前最高只能达到 10 - 数 10mS/cm 的程度，还不是具有足够电导度的电解液，不能够获得具有充分阻抗特性的电解液式电解电容器。

另外，减小隔离层电阻的方法有减小隔离层厚度、使其低密度化、使孔径均一化或用高分子非织造布代替纸等方法，但是，随着低密度化会出现强度不足等问题，这样就不能够获得充分的低电阻化效果。

此外，通过织入或混合入碳纤维或粒子而导电的隔离层的导电率不够充分，存在难以获得低密度隔离层的问题。另外，使用与石墨粉末复合化的隔离层时，因石墨粉末脱落或分散在电解液中，会出现使短路增多的问题。

20 使吡咯、噻吩或苯胺的单体化学氧化聚合，在表面形成导电性高分子的方法中，由于氧化剂对介电质氧化膜劣化的影响或导电性高分子的转化性（对介电质氧化膜缺陷部分的修复能力）几乎没有，所以难以形成额定电压超过 35V 的电解电容器。而且，即使形成了上述电解电容器，在进行轧边处理或高温试验中，有时也会出现漏电现象严重或阴阳极间短路等问题。

本发明的目的是提供阻抗特性、漏电特性和可靠性均良好的具有高耐电压性的电解电容器。

本发明的电解电容器包括以下 4 部分：

- 30 (a)具有阳极、阴极、被设置在阴阳极间的固体有机导电材料的电容器元件；
(b)电解液；
(c)装有前述电容器元件和前述电解液的外壳；

(d)覆盖前述外壳开口部分的封口材料。

本发明的电解电容器的制造方法包括以下 4 个步骤:

(a)制作阳极;

(b)制作阴极;

5 (c)在前述阳极表面形成固体有机导电材料;

(d)在具有前述固体有机导电材料的前述阳极和前述阴极间导入电解液。

利用以上构造就能够获得具有良好阻抗特性、良好漏电特性、良好可靠性和高耐电压性的电解电容器。

图 1(a)为表示本发明实施状态 1 的电解电容器结构的部分剖面斜视图。

10 图 1(b)为将图 1(a)所示的电解电容器元件的主要部分扩大后的示意图。

图 2 表示制作本发明的电解电容器的阳极箔的步骤。

对图中符号的说明

1 阳极箔, 2 固体有机导电材料, 3 阴极箔, 5 阳极导电片, 6 阴极导电片,
7 封口材料, 8 金属壳, 9 外壳, 10 电解液, 11 介电质氧化膜, 21 铝箔, 22
15 腐蚀箔, 23 含有聚合性单体的溶液, 24 加热炉。

本发明的电解电容器具备带有开口部分的壳, 被装在前述壳中的电解液, 被设置在前述电解液中的电容器元件和覆盖前述开口部分的封口材料。前述电容器元件具备阳极、阴极和设置在上述阴阳极间的固体有机导电材料。

20 该构造中, 由于利用了固体有机导电材料所具有的高导电率, 所以能够显著减小导电化部分的极间电阻, 其结果是使阻抗特性有所提高。而且, 利用起阀门作用的具有金属介电质氧化膜修复能力的电解质, 能够选出兼具高耐电压性的漏电现象较少的电解电容器。

25 本发明中, 较好的固体有机导电材料为有机半导体, 有机半导体中较好的是 7,7,8,8-四氟基奎诺二甲烷配合物或其衍生物(以下称为 TCNQ 配合物类)。该构造中, 通过 TCNQ 配合物类的熔融和含浸, 使具有高导电性的固体有机导电材料能够充分地填充在经过腐蚀处理的阳极槽内部。其结果是即使在 100kHz 以上的高频区域, 也能够获得阻抗特性良好的电解电容器。而且, TCNQ 配合物类能够直接涂布在隔离层基材上。或者, 将隔离层基材夹在阳极箔和阴极箔间, 能够制得卷状的电容器元件。或者, 使隔离层基材与 1 组或 2 组以上阳极和阴极层叠构成
30 电容器元件, 然后使其浸在经过加热熔融的 TCNQ 类溶液中, 接着冷却凝固, 就能够容易地显现导电性。其结果是, 能够容易地制得具有良好阻抗特性的电解电容器。

本发明中，作为导电性高分子可使用吡咯、苯胺、噻吩、亚乙二氧基噻吩、磺化苯胺、磺化吡咯、磺化噻吩、磺化亚乙二氧基噻吩或它们的衍生物等各种能够进行聚合的单体的聚合物。

5 构成这些聚合物的方法有液相化学聚合法，气相化学聚合法，液相-电解聚合法，使可溶性高分子溶液干燥、利用其残渣高分子的方法等。

导电性高分子可使用经过化学聚合或电解聚合而形成的聚吡咯，聚亚乙二氧基噻吩，聚苯胺，使可溶性聚苯胺类溶液干燥而获得的干燥残渣磺化聚苯胺等。

10 采用液相聚合法时，在至少含有上述聚合性单体和适当的氧化剂的溶液中浸入电容器元件，使它们聚合；采用电解聚合法时，在至少含有上述聚合性单体和适当的氧化剂的溶液中浸入电容器元件，然后通电使它们聚合；采用气相聚合法时，在至少适当的氧化剂的溶液中浸入电容器元件(或浸渍后取出干燥)，然后将电容器元件放置在至少含有上述聚合性单体的气相中。利用上述方法能够将具有高导电性的固体有机导电材料层充分填充在经过腐蚀处理的阳极槽内部。其结果是即使在 100kHz 以上的高频区域，也能够获得具有良好阻抗特性的电解电容器。
15 而且，如果导电性高分子直接与隔离层基材及阳极或阴极气相聚合，则能够容易地显现导电性。其结果是，能够容易地获得具有良好阻抗特性的电解电容器。

此外，由于这些导电性高分子对有机物构成的电解液具有较高的相溶性，所以在浸电解液时，电解液能够快速地浸润至导电性高分子内部，并扩散。因此，即使是形成介电质氧化膜被导电性高分子覆盖的电容器元件的情况，也能够将修复介电质氧化膜的能力维持在较高水平。
20

电解液包含有机酸盐和无机酸盐等电解质和溶解这些电解质的溶剂。这些有机溶剂较好的是能够浸润有机导电材料使其膨润的有机溶剂。如前所述，该构造可使电解液快速膨润至导电性高分子内部，并扩散。因此，即使是形成介电质氧化膜被导电性高分子覆盖的电容器元件的情况，也能够将修复介电质氧化膜的能力维持在较高水平。
25

作为溶于电解液的电解质，可使用构成电解液的碱中，碱或碱的氢氧化物的浓度为 1 重量%，测定温度为 30℃ 时的碱或碱的氢氧化物的水溶液中的氢离子浓度为 $1.0 \times 10^{-13} \text{mol/dm}^3$ 的电解质。作为构成电解质的碱的具体例子，可使用 1 种以上选自具有烷基取代的脒基的化合物，具有烷基取代的脒基的化合物的季盐、叔胺和铵的碱。利用该构成能够获得可防止电解液漏出，且可靠性有所提高的电容器。
30

此外，使用氢离子浓度低于 $1.0 \times 10^{-13} \text{mol/dm}^3$ 的强碱性碱(例如，四烷基铵

或四烷基磷)这样的电解质形成的电解液来构成电容器时,在高温-高湿的复合环境中(例如 60℃-95% RH)的长时间环境试验中,由于强碱性的碱的影响,容易损坏封口材料,其结果是容易发生漏液,可靠性较差。

构成电解质的碱较好的是选自具有烷基取代的脒基的化合物,具有烷基取代的脒基的化合物的季盐、叔胺和铵中的至少 1 种。这些电解质的碱或碱的氢氧化物的浓度都为 1 重量%,测定温度为 30℃时的碱或碱的氢氧化物的水溶液中的氢离子浓度都在 $1.0 \times 10^{-13} \text{mol/dm}^3$ 以上。因此,能够防止前述的因强碱性而导致的漏液现象的出现。

具有烷基取代的脒基的化合物的季盐较好的是碳原子数为 1 ~ 11 的烷基或芳烷基形成的季盐,这些化合物较好的是 1 种以上选自咪唑化合物、苯并咪唑化合物、脂环族脒化合物的化合物。该构成中,通过电解液中的电分解反应生成氢氧化物离子时,由于氢氧化物离子和 N-C-N 的脒基的反应或分解开环反应速度较快,所以,电解生成物能够很快消失,其结果是即使在高温-高湿的环境下,也能够防止电解液的外漏。

具有烷基取代的脒基的化合物的季盐为 1 种以上选自 1-甲基-1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳烯-7、1-甲基-1,5-二氮杂二环[4,3,0]壬烯-5、1,2,3-三甲基咪唑啉鎓盐、1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓盐、1,2-二甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐、1,3,4-三甲基-2-乙基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-庚基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-(3'-庚基)咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基-2-十二烷基咪唑啉鎓盐、1,2,3-三甲基-1,4,5,6-四氢嘧啶鎓盐、1,3-二甲基咪唑啉鎓盐、1-甲基-3-乙基咪唑啉鎓盐、1,3-二甲基苯并咪唑啉鎓盐的季盐,该构成能够提高电解液的导电率,还具有良好的耐热性。因此,在高温-高湿环境下能够防止电解液外漏,能够获得具有良好高温稳定性和阻抗特性的电解电容器。

电解液的溶剂的沸点在 200℃以上,电解液的测定温度为 30℃时的导电率在 1.0mS/cm 以上,且产生火花时的电压在 80V 以上。该构成能够防止实际安装时电解电容器所出现的因热处理(由于焊接,使电容器和基材的温度同时急剧升高)而内压上升,使外观变形的现象。此外,由于电解液溶剂的沸点较高(蒸汽压较低),所以在表面实际安装时不会出现焊接不良等问题,而且,由于导电率较高,所以能够确保阻抗性能。此外,由于产生火花时的电压也十分高,所以能够获得具有较高耐电压性能的电解电容器。

此外,封口材料由弹性橡胶构成。在使用了弹性橡胶的表面安装用集体电解电容器中,包含在电容器元件的电极箔、隔离层、固体电解质、橡胶封口材料中

的吸附水分及附着在壳内侧的吸附水分等在表面安装时的高温下一起转变为水蒸汽。因此，电容器内压显著上升，会出现电容器气密性不佳和封口材料被弹出的现象。但是，由于包含具有较高沸点(蒸汽压较低)的溶剂的电解液，所以，在实际安装时能够降低整个电容器内部的压力。因此，由于除了含有固体电解质型
5 电解质，还含有液体成分的电解质(这里是指电解液)，所以能够抑制电容器内压的上升，并能够改善焊接不佳等问题。

具有 200℃ 以上沸点的电解液的溶剂有 3-烷基-1,3-二噁唑烷-2-酮(具体是指 3-甲基-1,3-二噁唑烷-2-酮，沸点：260℃)、除了 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮以外的 1,3-二烷基-2-咪唑啉酮(具体是指 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮，沸点：236℃，1,3-二
10 丙基-2-咪唑啉酮，沸点：255℃，1-甲基-3-乙基-2-咪唑啉酮，沸点：230℃)、1,3,4-三烷基-2-咪唑啉酮(具体是指 1,3,4-三甲基-2-咪唑啉酮，沸点：241℃)、1,3,4,5-四烷基-2-咪唑啉酮(具体是指 1,3,4,5-四甲基-2-咪唑啉酮，沸点：249℃)、环状内酯(具体是指γ-丁内酯，沸点：204℃)、多元醇(具体是指乙二醇，沸点：201℃，丙三醇，沸点：290℃)、碳酸酯(具体是指碳酸亚乙酯，沸点：238℃，
15 碳酸亚丙酯，沸点：242℃)等。

以下，参考附图，对本发明的具体实施状态和作为比较例的以往例子进行说明。

图 1(a)和图 1(b)分别为表示本发明的电解电容器构成的部分剖面斜视图和将同一元件的主要部分放大后的示意图。图 1(b)中，通过腐蚀处理使表面变得粗糙，
20 然后，通过氧化处理形成介电质氧化膜 11，在氧化膜表面形成了固体有机导电材料 2 的铝箔构成的阳极箔 1 和对铝箔进行腐蚀处理而形成的阴极箔 3 之间插入隔离层 4，并将它们一起卷起来；或者通过腐蚀处理使表面变得粗糙后，在通过氧化处理形成了介电质氧化膜 11 的铝箔构成的阳极箔 1 和对铝箔进行腐蚀处理而形成的阴极箔 3 之间插入电解纸 4A，并将它们一起卷起来。接着，对它们进
25 行高温处理，用任意一种碳化处理方法使上述电解纸 4A 碳化，制得电容器元件 12 或 12A。这些介电质氧化膜 11 和阴极箔 3 之间形成了固体有机导电材料 2。在固体有机导电材料 2 中浸入电解液 10，使其膨润，浸透，这样就构成了电容器元件 12 或 12A。如图 1(a)所示，将这些电容器元件 12 和 12A 装入有底的圆筒状铝制金属壳 8 中。然后，铝制金属壳 8 的开口端通过橡胶制得的封口材料 7 封住分别从阳极箔 1 和阴极箔 3 导出的外部导出用阳极导电片 5 和阴极导电片 6 与
30 封口材料 7 贯通。这样，金属壳 8 的侧面就被外壳 9 覆盖。

图 2(a)~ 图 2(g)表示本发明的电解电容器用阳极箔 1 的整个制作过程。如图

2(a)所示, 对铝箔 21 进行处理获得腐蚀箔 22(图 2(b)), 然后对腐蚀箔 22 进行氧化处理, 这样, 就制得形成了介电质氧化膜 11 的阳极箔 1(图 2(c)). 接着, 如图 2(d)所示, 将阳极箔 1 浸入含有能够形成导电性高分子层的聚合性单体的溶液 23 中, 取出后, 如图 2(e)所示, 用加热炉 24 对其加热(包括干燥). 这样, 如图 2(f)所示, 构成了在表面形成了固体有机导电材料 2 的阳极箔 1. 然后, 如图 2(g)所示, 在上述阳极箔 1 和对铝箔 21 进行腐蚀处理后获得的阴极箔 3 之间插入隔离层 4, 并将它们一起卷起来. 这样就构成了电容器元件 12. 以下的步骤与上述制作方法相同. 电容器元件 12 与电解液 10 一起被装入有底的圆筒状金属壳 8 中. 然后, 铝制金属壳 8 的开口端通过橡胶制得的封口材料 7 封住分别从阳极箔 1 和阴极箔 3 导出的外部导出用阳极导电片 5 和阴极导电片 6 与封口材料 7 贯通. 这样, 金属壳 8 的侧面就被外壳 9 覆盖.

以下, 对用于本发明电解电容器的电解液进行说明.

本发明的电解电容器的电解液的溶剂是具有电化学稳定性, 并能够使有机导电材料膨润的有机溶剂. 这些有机溶剂的沸点最好在 200 °C 以上. 较好的溶剂是以 γ -丁内酯及/或乙二醇为主成分的溶剂. 而且, 为了达到改善低温特性和提高耐电压的目的, 还可混合入能够与 γ -丁内酯及/或乙二醇相溶的其他有机溶剂作为助溶剂. 但是, 助溶剂不必是可使有机导电材料膨润的有机溶剂.

助溶剂是前述沸点在 200 °C 以上的有机溶剂, 还可使用多元醇类溶剂(丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、聚氧烯烃多醇)、内酯类溶剂(γ -戊内酯、 δ -戊内酯、3-乙基-1,3-噁唑烷-2-酮)、水、胺类溶剂(N-甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺)、醚类溶剂(甲缩醛、1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷)、腈类溶剂(乙腈、3-甲氧基丙腈)、呋喃类溶剂(2,5-二甲氧基四氢呋喃)、2-咪唑啉酮类溶剂(1,3-二甲基-2-咪唑啉酮)等有机溶剂中的 1 种或 2 种以上混合溶剂.

使用混合溶剂时, 溶剂的混合比是对应于 100 份沸点在 200 °C 以上的溶剂, 沸点低于 200 °C 的溶剂最好在 40 份以下. 如果沸点低于 200 °C 的溶剂的含量超过 40 份, 则表面实际安装用电解电容器在组装时的耐热性就会降低, 不良焊接的发生率会升高.

用于本发明电解液的叔胺包括三烷基胺类(三甲胺、二甲基乙胺、甲基二乙胺、三乙胺、二甲基正丙胺、二甲基异丙胺、甲基乙基正丙胺、甲基乙基异丙胺、二乙基正丙胺、二乙基异丙胺、三正丙胺、三异丙胺、三正丁胺、三叔丁胺等), 以及含有苯基的胺类(二甲基苯胺、甲基乙基苯胺、二乙基苯胺等).

酸、苦杏仁酸、二羟基苯甲酸)。这些化合物中,具有高导电率和良好热稳定性的是马来酸、邻苯二甲酸、环己酸、环己烯-1,2-二羧酸、己二酸、苯甲酸。

构成电解液的有机酸和碱的比例一般应使电解液的pH为4~11,较好为6~9。如果在此范围之外,则电解液的火花电压(耐电压)会降低。

- 5 较好的电解质盐是电化学稳定的有机羧酸类。较好的包括马来酸、邻苯二甲酸、环己酸、环己烯-1,2-二羧酸、己二酸、苯甲酸的具有烷基取代的脒基的化合物的季盐等。

- 10 如有必要,还可在本发明的电解电容器的电解液中混合入各种添加剂。这些添加剂包括磷类化合物(磷酸、磷酸酯等)、硼酸类化合物(硼酸、硼酸和多糖(甘露糖醇、山梨糖醇等)的配合物)、硼酸和多元醇(乙二醇、丙三醇等)的配合物、硝基化合物(邻硝基苯甲酸、间硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、间硝基苯酚、对硝基苯酚、对硝基乙酰苯等)。电容器为铝制电解电容器时,混合这些添加剂能够改善铝氧化膜的修复性。其结果是能够容易地构成具有较高耐电压性能的电解电容器。

- 15 本发明的电解电容器端部的棒状体可使用经过防蚀处理的材料。由于对棒状体进行了防蚀处理,所以能够抑制电分解电流,可进一步提高封口性能。对棒状体的防蚀处理较好是对阳极和阴极两端进行,但也可仅对一端进行处理。而且,较简便的防蚀处理方法有在水溶液中的阳极氧化处理方法和烷氧基金属的涂布-烧结处理方法,以及金属氧化物胶体溶液(二氧化硅和二氧化钛的胶体溶液)的涂布-烧结处理方法等。

- 20 封口材料 7 较好的是在异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物构成的丁基橡胶聚合物中加入0.5~20份作为加硫剂的过氧化物和烷基酚-甲醛树脂而形成的弹性体。而且,在使用了除过氧化物和烷基酚-甲醛树脂之外的加硫剂的加硫方法(例如硫黄加硫)中,在高温-高湿环境下长时间放置时橡胶的弹性会显著下降。所以,不能够获得充分的密封性,其结果是由于外部水的侵入,有时会使有机导电材料氧化劣化。

以下,对本发明的具体实施状态进行说明。本实施例中的“份”是指“重量份”。

- 30 本发明的实施状态和比较例中所用的电解液的组成如下。此外,电解质的碱或碱的氢氧化物的水溶液中的氢离子浓度用pH值注解。pH由下式定义。 $pH = -\log[\text{氢离子浓度}]$ 。所以,pH值在13以下时,表示氢离子浓度在 $1.0 \times 10^{-13} \text{mol/dm}^3$ 以上。此外,将电压为500V时表面形成了介电质氧化膜的铝复合箔浸在上述电

解液(温度为 30℃)中。在此状态下,以额定电流 2.0mA/cm² 表示额定电流-电压上升时观测到的电解液的火花产生电压(表示电解液的耐电压性)和导电率(测定温度为 30℃)。

电解液 A:

- 5 混合溶解γ-丁内酯(100 份)、邻苯二甲酸--1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓(30 份)[pH = 11.2]、邻硝基苯甲酸(1 份)、磷酸一丁酯(1 份)、硼酸(2 份)和甘露糖醇(2 份)。
火花电压为 85V, 导电率为 9.0mS/cm。

电解液 B:

- 10 混合溶解γ-丁内酯(50 份)、乙二醇(50 份)、马来酸三甲基铵(5 份)[pH = 9.5]、邻苯二甲酸氢三乙胺(5 份)[pH = 9.5]、己二酸二铵(3 份)[pH = 9.1]、硼酸(0.5 份)、对硝基苯甲酸(1 份)和磷酸(0.5 份)。
火花电压为 180V, 导电率为 3.3mS/cm。

电解液 C:

- 15 混合溶解乙二醇(70 份)、丙三醇(30 份)、己二酸二铵(15 份)[pH = 9.1]、1,6-癸二酸(1 份)[pH = 9.1]、1,7-辛二酸(1 份)[pH = 9.1]、邻硝基苯酚(1 份)和次磷酸铵(1 份)[pH = 9.1]。
火花电压为 340V, 导电率为 0.9mS/cm。

电解液 D:

- 20 混合溶解γ-丁内酯(100 份)、邻苯二甲酸四甲基铵(40 份)[pH = 13.2]。
火花电压为 79V, 导电率为 11.5mS/cm。

本发明实施状态和比较例中所用的丁基橡胶的封口材料如下:

封口材料 A[利用过氧化物加硫]

- 25 混合 30 份由异丁烯、异戊二烯和二乙烯基苯的共聚物形成的丁基橡胶聚合物、20 份碳、50 份无机填充剂和 2 份作为加硫剂的过氧化物过氧化二异丙苯,然后加硫成形。成形后的封口材料硬度可测量与贯通导电片的 2 个橡胶孔间的电容器元件相连的表面部分的硬度和与橡胶孔内部的导电片线面连接的表面的硬度。其结果是,用 IRHD(国际橡胶硬度单位)表示分别为 67IRHD 和 66IRHD。

封口材料 B[利用树脂加硫]

- 30 混合 30 份由异丁烯和异戊二烯的共聚物形成的丁基橡胶聚合物、20 份碳、50 份无机填充剂和 2 份作为加硫剂的烷基酚-甲醛树脂,然后加硫成形。成形后的封口材料硬度可测量与贯通导电片的 2 个橡胶孔间的电容器元件相连的表面部分的硬度和与橡胶孔内部的导电片线面连接的表面的硬度。其结果是,用 IRHD(国

实际橡胶硬度单位)表示分别为 77IRHD 和 76IRHD。

实施状态 1

在阳极铝箔和阴极铝箔之间插入含有马尼拉麻纤维的电解纸(密度为 0.55g/cm^3 , 厚度为 $50\mu\text{m}$), 并将它们一起卷起来。然后于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 将上述制得的卷筒状铝电解电容器元件放置 30 分钟, 使电解纸碳化。接着, 将该电容器元件浸入含有亚乙二氧基噻吩和硫酸铁的水-乙醇溶液中, 取出, 使它们聚合($105\text{ }^\circ\text{C}$, 10 分钟), 反复操作 10 次, 这样就在电极箔上和电极箔间形成了由化学聚合而成的聚二氧乙噻吩构成的固体有机导电材料层。然后, 对电容器元件进行水洗、干燥。再将电解液 A 浸入电容器元件中, 这样就形成了额定电压为 50V 、静电容量为 $390\mu\text{F}$ 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳中, 然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: $\varnothing 13\text{mm} \times \text{L}20\text{mm}$)。

实施状态 2

分别将玻璃纤维非织造布(密度为 0.13g/cm^3 , 厚度为 $50\mu\text{m}$)、阳极铝箔和阴极铝箔浸在含有吡咯和过硫酸铵的水-乙醇溶液中, 取出, 干燥聚合($105\text{ }^\circ\text{C}$, 10 分钟), 将上述操作重复 3 次, 形成化学聚合的聚吡咯。然后, 水洗、干燥, 制得通过化学聚合而成的聚吡咯导电化的隔离层。表面形成了化学聚合的聚吡咯的阳极铝箔和阴极铝箔。接着, 在表面形成了化学聚合而成的聚吡咯的阳极铝箔和阴极铝箔之间插入导电化的隔离层, 并将它们一起卷起来, 制得电容器元件。再将其浸在浓度为 10 重量%的可溶性磺化聚苯胺溶液中, 减压浸渍, 取出干燥, 这样就在具有化学聚合而成的聚吡咯的阳极铝箔和阴极铝箔间形成了干燥残渣磺化的聚苯胺, 加强了电极箔间的电连接。然后, 将电解液 A 浸入电容器元件中, 这样就制得额定电压为 50V 、静电容量为 $390\mu\text{F}$ 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳中, 然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: $\varnothing 13\text{mm} \times \text{L}20\text{mm}$)。

实施状态 3

分别在玻璃纤维非织造布(密度为 0.13g/cm^3 , 厚度为 $50\mu\text{m}$)、阳极铝箔和阴极铝箔上涂布熔融状态的 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物。然后冷却, 制得通过 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物导电化的隔离层。表面形成了 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物的阳极铝箔和阴极铝箔。接着, 在表面形成了 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物的阳极铝箔和阴极铝箔之间插入导电化的隔离层, 并将它们一起卷起来, 制得电容器元件。再将其浸在浓度为 10 重量%的可溶性磺化聚苯胺溶



液中，减压浸渍，取出后，在低于 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物熔点的温度下干燥，这样就在具有 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物的阳极铝箔和阴极铝箔间形成了干燥残渣磺化的聚苯胺，加强了电极箔间的电连接。然后，将电解液 A 浸入电容器元件中，这样就制得额定电压为 50V、静电容量为 390 μ F 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳中，然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: $\varnothing 13\text{mm} \times \text{L}20\text{mm}$)。

实施状态 4

除了用电解液 B 代替本发明实施状态 1 的电解液之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 5

除了用电解液 C 代替本发明实施状态 1 的电解液之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 6

除了用电解液 D 代替本发明实施状态 1 的电解液之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 7

除了用封口材料 B 代替本发明实施状态 1 的封口材料之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 8

除了用吡咯代替亚乙二氧基噻吩之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 9

除了用苯胺代替亚乙二氧基噻吩之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 10

除了用对甲苯磺酸铁和十二烷基苯磺酸铁的混合物代替硫酸铁，用水-甲醇溶液代替水-乙醇溶液之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

实施状态 11

除了用过硫酸铵和过氧化氢水溶液的混合物代替硫酸铁之外，其他操作与实施状态 1 相同，制得电解电容器。

比较例 1

在阳极铝箔和阴极铝箔间插入含有马尼拉麻纤维的电解纸(密度为



0.55g/cm³, 厚度为 50μm), 并将它们一起卷起来, 制得电容器元件。然后, 将电解液 A 浸入电容器元件中, 获得额定电压为 50V、静电容量为 390μF 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳中, 然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: Ø13mm × L20mm)。

5 比较例 2

除了不浸渍电解液 A 之外, 其他操作与本发明实施状态 1 相同, 制得电解电容器。

比较例 3

在阳极铝箔和阴极铝箔间插入含有马尼拉麻纤维的电解纸(密度为
10 0.55g/cm³, 厚度为 50μm), 并将它们一起卷起来, 制得电容器元件。然后于 300℃ 将该电容器元件放置 30 分钟, 使电解纸碳化。接着, 将该元件浸在熔融状态的 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物中, 减压浸渍, 冷却, 直接在电极间形成 7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物层, 这样就制得额定电压为 50V、静电容量为 390μF 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳
15 中, 然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: Ø13mm × L20mm)。

比较例 4

在阳极铝箔和阴极铝箔间插入含有马尼拉麻纤维的电解纸(密度为
0.13g/cm³, 厚度为 50μm), 并将它们一起卷起来, 制得铝电解电容器元件。然后
20 将该元件浸在硝酸锰水溶液中, 取出后进行热分解(300℃, 10 分钟), 重复上述操作 10 次, 直接在电极间形成热分解的无机导电材料二氧化锰层。接着, 将电解液 A 浸入该电容器元件中, 获得额定电压为 50V、静电容量为 390μF 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料一起封入铝制金属壳中, 然后将边卷起封住开口部分。这样就制得铝电解电容器(尺寸: Ø13mm × L20mm)。

25 比较例 5

除了用织入了碳纤维的碳布代替比较例 1 中的电解纸之外, 其他操作与比较例 1 相同, 制得电解电容器。

比较例 6

除了用涂布了水分散型胶体石墨的玻璃纤维非织造布代替电解纸之外, 其他
30 操作与比较例 1 相同, 制得电解电容器。

表 1 表示比较本发明实施状态 1-11 和比较例 1-6 的铝电解电容器的初期特性(静电容量、阻抗、漏电值)以及腐蚀处理中的发生短路(不良)的个数的结果。

用于试验的电容器数都为 20 个, 初期特性是 20 个电容器(除去发生短路的电容器)的平均值。

表 1

	静电容量(μF) $f = 120\text{Hz}$	漏电(μA) 额定电压 2min 值	浸蚀中发生短路 的个数	阻抗($\text{m}\Omega$) $f = 400\text{kHz}$
实施状态 1	390	92	无	10
实施状态 2	390	90	无	11
实施状态 3	370	93	无	11
实施状态 4	393	90	无	12
实施状态 5	385	88	无	22
实施状态 6	380	180	无	10
实施状态 7	390	89	无	11
实施状态 8	390	89	无	12
实施状态 9	384	90	无	13
实施状态 10	360	91	无	13
实施状态 11	380	91	无	11
比较例 1	395	70	无	41
比较例 2	360	1000 以上	短路 15 个	15
比较例 3	385	1000 以上	短路 18 个	13
比较例 4	385	195	短路 2 个	18
比较例 5	380	170	无	30
比较例 6	390	1000 以上	短路 17 个	25

从表 1 可明显看出, 本发明实施状态 1 ~ 11 的电解电容器与仅使用比较例 1 的电解液构成的电解电容器相比, 前者的阻抗明显较小。

作为使比较例 5 的隔离层导电的手段, 使用织入了碳纤维的碳布以降低电阻, 这样的铝电解电容器的阻抗小于比较例 1 的阻抗, 但大于本发明实施状态 1 ~ 11 的电解电容器。

比较例 2 的仅使用导电性高分子(聚亚乙二氧基噻吩层)、而未使用电解液的铝电解电容器, 比较例 3 的仅使用有机半导体(7,7,8,8-四氰基奎诺二甲烷配合物)、而未使用电解液的铝电解电容器, 以及比较例 6 的为使隔离层导电而涂布水分散型胶体石墨以降低电阻的铝电解电容器都是用于比较的电解电容器, 在 85℃ 外加 63V 的直流电压的浸蚀处理中, 全部都发生了短路(由于耐电压不足而导

致的电极间短路)。

比较例 4 的用固体无机导电材料二氧化锰代替固体有机导电材料制得的铝电解电容器的阻抗较好，但由于导电材料是无机材料，所以很难象作为有机物的电解液那样扩散，不能够充分确保介电质氧化膜的修复性，因此，在浸蚀处理中偶尔会发生短路。

如上所述，采用较简便的步骤，就能够制得具有阻抗特性良好、漏电较少、可靠性较好、耐电压较高等特性的本发明的电解电容器。本发明的实施状态中，使用了电解液 D 的本发明实施状态 6 的电解液在产生火花时的电压在 80V 以下，所以，耐电压不够充分，在浸蚀处理中虽然不会发生短路，但与其他实施状态相比，有漏电严重的倾向。为了使本发明的效果，如耐电压、漏电等特性充分发挥，电解液在产生火花时的电压最好在 80V 以上。

此外，本发明的实施状态中，由于使用了电解液 C 的本发明实施状态 5 的电解电容器中电解液的导电率不足 1.0mS/cm，不够充分，与其他实施状态相比，有阻抗增高的倾向。所以，为使本发明的效果，如阻抗特性充分发挥，电解液的导电率最好在 1.0mS/cm 以上。

表 2 表示在温度为 60℃、相对湿度为 95 % RH 的环境下，以 50V 的额定电压对本发明实施状态 1 ~ 11 的铝电解电容器连续加压，历时 1000 小时，然后观察封口材料表面的情况的结果，该试验分别采用上述电容器各 20 个。

表 2

	60℃-95 % RH 耐湿试验 1000 小时后封口表面的情况
实施状态 1	全部无异常
实施状态 2	全部无异常
实施状态 3	全部无异常
实施状态 4	全部无异常
实施状态 5	全部无异常
实施状态 6	有 2 个的负极导电片漏液
实施状态 7	全部无异常
实施状态 8	全部无异常
实施状态 9	全部无异常
实施状态 10	全部无异常
实施状态 11	全部无异常

从表 2 可明显看出，不论是哪一个实施状态，都没有非常异常的情况。但是，使用了电解液 D 的实施状态 6 由于电解质中碱是氢离子浓度低于 1.0×10^{-4}

10^{-13}mol/dm^3 的强碱，所以，在高温-高湿的复合环境下进行长时间试验时，由于强碱的影响，封口材料(封口部分)容易受损，其结果是有 2 个电容器发生了漏液。为使本发明具备充分的可靠性，构成电解质的碱或碱的氢氧化物的浓度应为 1 重量%，测定温度为 30℃ 时的碱或碱的氢氧化物的水溶液中的氢离子浓度应在 $1.0 \times 10^{-13}\text{mol/dm}^3$ 以上。

然后，再次使用本发明实施状态 1 ~ 11 和比较例 2 ~ 3 的方法，制得额定电压为 6.3V、静电容量为 1000 μF 的铝电解电容器元件。将该电容器元件和封口材料 A 一起装入铝制金属壳内，然后卷边把开口部分封住。接着，装于聚亚苯基硫醚制树脂座板，构成纵向表面实际安装型铝电解电容器(尺寸： $\varnothing 10\text{mm} \times \text{L}10\text{mm}$)。再用焊糊(Sn-Pb 共晶组成)将上述表面安装型铝电解电容器安装在环氧玻璃板(厚度为 2mm)上，最后将其通过红外-热风并用的回流炉中(最高温度为 240℃，在 200℃ 以上的温度下放置 50 秒钟)，进行实际安装时的耐热试验。试验时上述电容器各用 20 个。

其结果是，由于用本发明实施状态 1 ~ 11 的方法构成的表面实际安装型铝电解电容器使用了由作为电解质的固体有机导电材料和沸点在 200℃ 以上的有机溶剂形成的电解液，所以能够抑制因部件吸水而导致的电容器内压升高，这样就不会出现因封口材料破裂或封口材料表面膨胀而造成的实际安装不佳的不良后果。另外，采用仅用固体有机导电材料作为电解质的比较例 2 ~ 3 的方法制得的表面实际安装型铝电解电容器因吸水而使电容器内压显著升高，所以，全部 20 个供试电容器的封口材料都出现了破裂，这就清楚地表明利用本发明实施状态的方法构成的表面实际安装型铝电解电容器由于具备固体有机导电材料和沸点高于 200℃ 的有机溶剂组成的电解液，所以实际安装时的耐热性有所提高。

综上所述，本发明的电解电容器具备阻抗良好、漏电少、可靠性高、对电压较高等特性，因此，其工业利用价值较高。

说明书附图

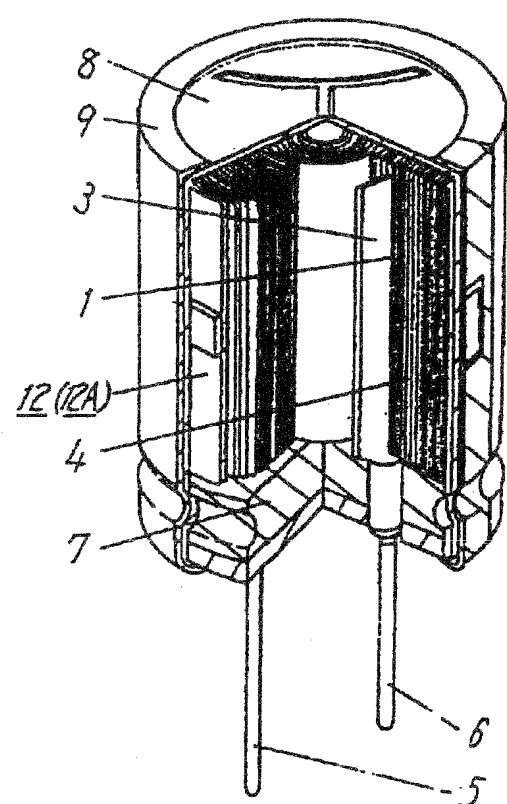


图 1(a)

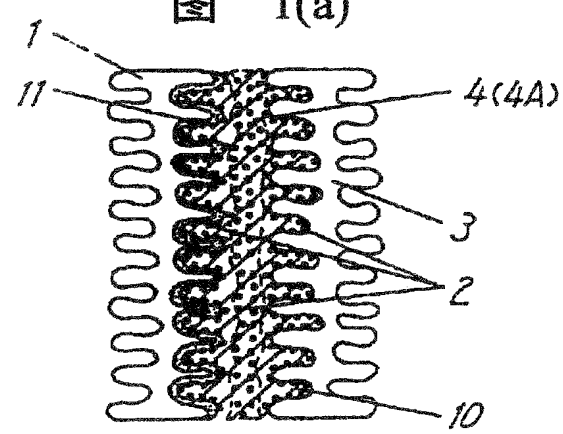


图 1(b)

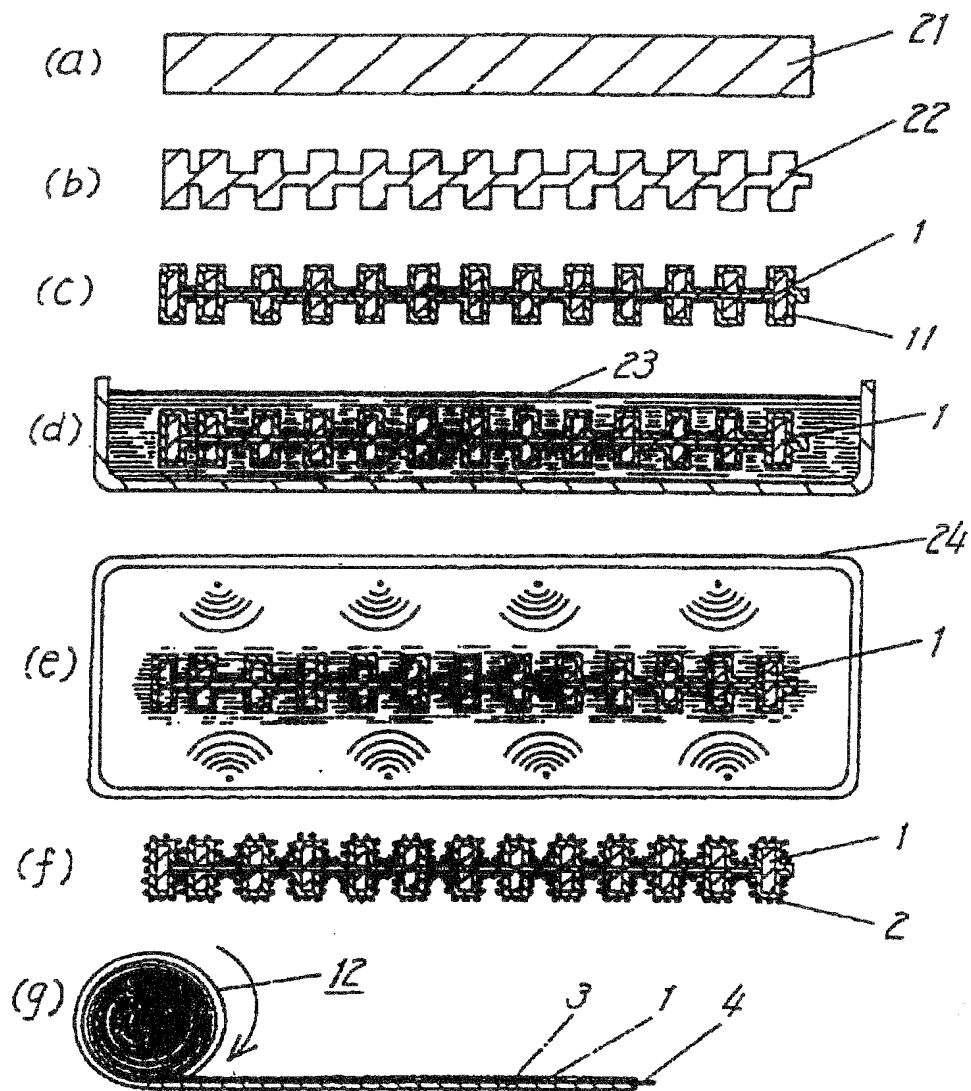


图 2